

E P

U S

P C T

特許協力条約

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
(PCT18条、PCT規則43、44)

出願人又は代理人 の書類記号 00072PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/08543	国際出願日 (日.月.年) 01.12.00	優先日 (日.月.年) 06.12.99
出願人(氏名又は名称) ポリプラスチックス株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

- a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。
 - この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
- b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。
 - この国際出願に含まれる書面による配列表
 - この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
 - 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表
 - 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
 - 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。
 - 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は 出願人が提出したものと承認する。

次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は 出願人が提出したものと承認する。

第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
第 _____ 図とする。 出願人が示したとおりである.

なし

出願人は図を示さなかった。

本図は発明の特徴を一層よく表している。



A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int. C1' C08L59/04, C08G2/18

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
Int. C1' C08G2/00-2/38, C08L59/00-59/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2001年
日本国公開実用新案公報 1971-2001年
日本国登録実用新案公報 1994-2001年
日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 8-012734, A (ポリプラスチックス株式会社)、 16. 1月. 1996 (16. 01. 96)、第2頁左欄第2行- 第14行 (ファミリーなし)	1-10

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 26. 02. 01	国際調査報告の発送日 06.03.01
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 森川 聰 電話番号 03-3581-1101 内線 3456 4 J 9268 11 11



特許協力条約に基づく国際出願願書

原本(出願用) - 印刷日時 2000年11月28日 (28. 11. 2000) 火曜日 14時17分27秒

0-1	受理官庁記入欄 国際出願番号.	
0-2	国際出願日	
0-3	(受付印)	受領印
0-4	様式-PCT/R0/101 この特許協力条約に基づく国際出願願書は、右記によって作成された。	PCT-EASY Version 2.91 (updated 10.10.2000)
0-5	申立て 出願人は、この国際出願が特許協力条約に従って処理されることを請求する。	
0-6	出願人によって指定された受理官庁	日本国特許庁 (R0/JP)
0-7	出願人又は代理人の書類記号	00072PCT
I	発明の名称	分岐ポリアセタール樹脂組成物
II	出願人 II-1 この欄に記載した者は II-2 右の指定国についての出願人である。 II-4ja 名称 II-4en Name II-5ja あて名: II-5en Address:	出願人である (applicant only) 米国を除くすべての指定国 (all designated States except US) ポリプラスチックス株式会社 POLYPLASTICS CO., LTD. 541-0052 日本国 大阪府 大阪市 中央区安土町2丁目3番13号 3-13, Azuchimachi 2-chome, Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka 541-0052 Japan
II-6	国籍 (国名)	日本国 JP
II-7	住所 (国名)	日本国 JP
II-8	電話番号	(0545) 64-7312
II-9	ファクシミリ番号	(0545) 64-8901

特許協力条約に基づく国際出願願書

原本 (出願用) - 印刷日時 2000年11月28日 (28. 11. 2000) 火曜日 14時17分27秒

III-1	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only)
III-1-2	右の指定国についての出願人である。 氏名 (姓名) Name (LAST, First)	田島 義久 TAJIMA, Yoshihisa 416-8533 日本国 静岡県 富士市 宮島 973 番地 ポリプラスチックス株式会社内 c/o Polyplastics Co., Ltd., 973, Miyajima, Fuji-shi, Shizuoka 416-8533 Japan
III-1-5ja	あて名:	
III-1-5en	Address:	
III-1-6	国籍 (国名)	日本国 JP
III-1-7	住所 (国名)	日本国 JP
III-2	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only)
III-2-2	右の指定国についての出願人である。 氏名 (姓名) Name (LAST, First)	大川 秀俊 OKAWA, Hidetoshi 416-8533 日本国 静岡県 富士市 宮島 973 番地 ポリプラスチックス株式会社内 c/o Polyplastics Co., Ltd., 973, Miyajima, Fuji-shi, Shizuoka 416-8533 Japan
III-2-5ja	あて名:	
III-2-5en	Address:	
III-2-6	国籍 (国名)	日本国 JP
III-2-7	住所 (国名)	日本国 JP
III-3	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only)
III-3-2	右の指定国についての出願人である。 氏名 (姓名) Name (LAST, First)	川口 邦明 KAWAGUCHI, Kuniaki 416-8533 日本国 静岡県 富士市 宮島 973 番地 ポリプラスチックス株式会社内 c/o Polyplastics Co., Ltd., 973, Miyajima, Fuji-shi, Shizuoka 416-8533 Japan
III-3-5ja	あて名:	
III-3-5en	Address:	
III-3-6	国籍 (国名)	日本国 JP
III-3-7	住所 (国名)	日本国 JP

特許協力条約に基づく国際出願願書

原本(出願用) - 印刷日時 2000年11月28日 (28. 11. 2000) 火曜日 14時17分27秒

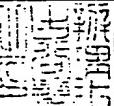
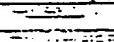
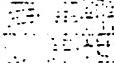
00072PCT

IV-1	代理人又は共通の代表者、通知のあて名 下記の者は国際機関において右記のごとく出願人のために行動する。	代理人 (agent)
IV-1-1ja	氏名(姓名)	古谷 馨 FURUYA, Kaoru
IV-1-1en	Name (LAST, First)	103-0007 日本国 東京都 中央区
IV-1-2ja	あて名:	日本橋浜町2-17-8 浜町花長ビル6階
IV-1-2en	Address:	Hamacho-Hanacho Building, 6th Floor, 2-17-8, Nihonbashi-Hamacho, Chuo-ku, Tokyo 103-0007 Japan
IV-1-3	電話番号	(03) 3663-7808
IV-1-4	ファクシミリ番号	(03) 3639-0419
IV-1-5	電子メール	mizobe@gol.com
IV-2	その他の代理人	筆頭代理人と同じあて名を有する代理人 (additional agent(s) with same address as first named agent)
IV-2-1ja	氏名	溝部 孝彦
IV-2-1en	Name (s)	MIZOBE, Takahiko
V-1	国 の 指 定 広域特許 (他の種類の保護又は取扱いを求める場合には括弧内に記載する。)	EP: AT BE CH&LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE TR 及びヨーロッパ特許条約と特許協力条約の締約国である他の国
V-2	国 内 特 许 (他の種類の保護又は取扱いを求める場合には括弧内に記載する。)	BR CN US
V-5	指 定 の 確 認 の 宣 言 出願人は、上記の指定に加えて、規則4.9(b)の規定に基づき、特許協力条約のもとで認められる他の全ての国の指定を行う。ただし、V-6欄に示した国の指定を除く。出願人は、これらの追加される指定が確認を条件としていること、並びに優先日から15月が経過する前にその確認がなされない指定は、この期間の経過時に、出願人によって取り下げられたものとみなされることを宣言する。	
V-6	指 定 の 確 認 か ら 除 か れ る 国	なし (NONE)
VI-1	先 の 国 内 出 願 に 基 づ く 優 先 権 主 張	
VI-1-1	先 の 出 願 日	1999年12月06日 (06. 12. 1999)
VI-1-2	先 の 出 願 番 号	平成11年特許願第346044号
VI-1-3	国 名	日本国 JP
VII-1	特 定 さ れ た 国 際 調 査 機 関 (ISA)	日本国特許庁 (ISA/JP)



特許協力条約に基づく国際出願願書

原本(出願用) - 印刷日時 2000年11月28日 (28.11.2000) 火曜日 14時17分27秒

VIII	照合欄	用紙の枚数	添付された電子データ
VIII-1	願書	5	-
VIII-2	明細書	27	-
VIII-3	請求の範囲	3	-
VIII-4	要約	1	00072pct.txt
VIII-5	図面	0	-
VIII-7	合計	36	
VIII-8	添付書類	添付	添付された電子データ
VIII-9	手数料計算用紙	✓	-
VIII-10	別個の記名押印された委任状	✓	-
VIII-12	優先権証明書	優先権証明書 VI-1	-
VIII-16	PCT-EASYディスク	-	フレキシブルディスク
VIII-17	その他	納付する手数料に相当する特許印紙を貼付した書類	-
VIII-17	その他	国際事務局の口座への振り込みを証明する書面	-
VIII-18	要約書とともに提示する図の番号		
VIII-19	国際出願の使用言語名:	日本語 (Japanese)	
IX-1	提出者の記名押印		
IX-1-1	氏名(姓名)	古谷 鑑	
IX-2	提出者の記名押印		
IX-2-1	氏名(姓名)	溝部 孝彦	

受理官庁記入欄

10-1	国際出願として提出された書類の実際の受理の日	
10-2	図面:	
10-2-1	受理された	
10-2-2	不足図面がある	
10-3	国際出願として提出された書類を補完する書類又は図面であってその後期間内に提出されたものの実際の受理の日(訂正日)	
10-4	特許協力条約第11条(2)に基づく必要な補完の期間内の受理の日	
10-5	出願人により特定された国際調査機関	ISA/JP
10-6	調査手数料未払いにつき、国際調査機関に調査用写しを送付していない	

特許協力条約に基づく国際出願願書

原本 (出願用) - 印刷日時 2000年11月28日 (28. 11. 2000) 火曜日 14時17分27秒

国際事務局記入欄

II-1	記録原本の受理の日	
------	-----------	--



特許協力条約

PCT

国際予備審査報告

REC'D 26 MAR 2001

WIPO

PCT

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 00072PCT の書類記号	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/08543	国際出願日 (日.月.年) 01.12.00	優先日 (日.月.年) 06.12.99
国際特許分類 (IPC) Int. C17C08L59/04, C08G2/18		
出願人（氏名又は名称） ポリプラスチックス株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。

この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関に対して訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)

この附属書類は、全部で ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I 国際予備審査報告の基礎
- II 優先権
- III 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV 発明の単一性の欠如
- V PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ある種の引用文献
- VII 国際出願の不備
- VIII 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 17.01.01	国際予備審査報告を作成した日 07.03.01
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 森川 聰 電話番号 03-3581-1101 内線 3456
	4 J 9268



I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。（法第6条（PCT14条）の規定に基づく命令に応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。PCT規則70.16, 70.17）

 出願時の国際出願書類

- | | | |
|---|--------|----------------------|
| <input type="checkbox"/> 明細書 第 _____ | ページ、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書 第 _____ | ページ、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書 第 _____ | ページ、 | 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 第 _____ | 項、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 第 _____ | 項、 | PCT19条の規定に基づき補正されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 第 _____ | 項、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 第 _____ | 項、 | 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 図面 第 _____ | ページ／図、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 図面 第 _____ | ページ／図、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 図面 第 _____ | ページ／図、 | 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 第 _____ | ページ、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 第 _____ | ページ、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 第 _____ | ページ、 | 付の書簡と共に提出されたもの |

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
- PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
- 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- この国際出願に含まれる書面による配列表
- この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
- 出願後に、この国際予備審査（または調査）機関に提出された書面による配列表
- 出願後に、この国際予備審査（または調査）機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
- 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
- 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- 明細書 第 _____ ページ
- 請求の範囲 第 _____ 項
- 図面 図面の第 _____ ページ／図

5. この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。（PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1. における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。）



V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N) 請求の範囲 1-10 有
請求の範囲 _____ 無

進歩性 (IS) 請求の範囲 1-10 有
請求の範囲 _____ 無

産業上の利用可能性 (IA) 請求の範囲 1-10 有
請求の範囲 _____ 無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

文献1: JP, 8-012734, A (ポリプラスチックス株式会社)、16. 1月. 1996

請求の範囲 1-10

請求の範囲 1-10 に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1に対して進歩性を有する。

文献1には、分岐ポリアセタール樹脂組成物がオレフィン系重合体と少なくとも1種のビニル系重合体とから得られるグラフトもしくはブロック共重合体(B-1)及びオレフィン系重合体を不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物及びこれらの誘導体からなる群より選ばれた1種又は2種以上の化合物で変性した変性オレフィン系重合体(B-2)からなる群より選ばれた1種又は2種以上の重合体を含むものであることが記載されておらず、一方、本願発明はそれにより成形性、表面特性、機械的特性に優れたものであるという有利な効果を發揮する。



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION
(PCT Rule 61.2)

Date of mailing: 14 June 2001 (14.06.01)	From the INTERNATIONAL BUREAU To: Commissioner US Department of Commerce United States Patent and Trademark Office, PCT 2011 South Clark Place Room CP2/5C24 Arlington, VA 22202 ETATS-UNIS D'AMERIQUE in its capacity as elected Office
International application No.: PCT/JP00/08543	Applicant's or agent's file reference: 00072PCT
International filing date: 01 December 2000 (01.12.00)	Priority date: 06 December 1999 (06.12.99)
Applicant: TAJIMA, Yoshihisa et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

17 February 2001 (17.02.01)

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer: J. Zahra Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

47
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

9/869806

Applicant's or agent's file reference 00072PCT	FOR FURTHER ACTION	See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)
International application No. PCT/JP00/08543	International filing date (day/month/year) 01 December 2000 (01.12.00)	Priority date (day/month/year) 06 December 1999 (06.12.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08L 59/04, C08G 2/18		
Applicant POLYPLASTICS CO., LTD.		

RECEIVED
JAN 14 2002
TC 1700

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.

This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I Basis of the report
- II Priority
- III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV Lack of unity of invention
- V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI Certain documents cited
- VII Certain defects in the international application
- VIII Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 17 February 2001 (17.02.01)	Date of completion of this report 07 March 2001 (07.03.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/08543

I. Basis of the report1. With regard to the **elements** of the international application:^{*} the international application as originally filed the description:

pages _____, as originally filed

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

 the claims:

pages _____, as originally filed

pages _____, as amended (together with any statement under Article 19)

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

 the drawings:

pages _____, as originally filed

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

 the sequence listing part of the description:

pages _____, as originally filed

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item. These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is: the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)). the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)). the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing: contained in the international application in written form. filed together with the international application in computer readable form. furnished subsequently to this Authority in written form. furnished subsequently to this Authority in computer readable form. The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished. The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.4. The amendments have resulted in the cancellation of: the description, pages _____ the claims, Nos. _____ the drawings, sheets/fig _____5. This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).^{**}

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/JP 00/08543

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-10	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-10	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-10	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Document 1: JP, 8-012734, A (Polyplastics Co., Ltd.), 16
January 1996

Claims 1-10

The invention as described in Claims 1-10 involves an inventive step relative to Document 1 cited in the international search report.

Document 1 does not disclose a branched polyacetal resin composition which includes one or two or more polymers selected from a set comprising graft or block copolymers (B-1) obtained from an olefin polymer and at least one vinyl polymer and modified olefin polymers (B-2) formed by modification of an olefin polymer with one or two or more selected from a set comprising unsaturated carboxylic acids, unsaturated carboxylic anhydrides and derivatives thereof, and due to this feature the invention in the present application offers the advantageous effect of outstanding moulding properties, surface properties and mechanical properties.



(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2001年6月14日 (14.06.2001)

PCT

(10)国際公開番号
WO 01/42357 A1

- (51)国際特許分類⁷: C08L 59/04, C08G 2/18
(21)国際出願番号: PCT/JP00/08543
(22)国際出願日: 2000年12月1日 (01.12.2000)
(25)国際出願の言語: 日本語
(26)国際公開の言語: 日本語
(30)優先権データ:
特願平11/346044 1999年12月6日 (06.12.1999) JP
(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): ポリプラスチックス株式会社 (POLYPLASTICS CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒541-0052 大阪府大阪市中央区安土町2丁目
3番13号 Osaka (JP).
- (72)発明者; および
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 田島義久
- (TAJIMA, Yoshihisa) [JP/JP]. 大川秀俊 (OKAWA, Hidetoshi) [JP/JP]. 川口邦明 (KAWAGUCHI, Kuniaki) [JP/JP]; 〒416-8533 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内 Shizuoka (JP).
(74)代理人: 古谷 鑿, 外 (FURUYA, Kaoru et al.); 〒103-0007 東京都中央区日本橋浜町2-17-8 浜町花長ビル6階 Tokyo (JP).
(81)指定国(国内): BR, CN, US.
(84)指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドノート」を参照。

(54) Title: BRANCHED POLYACETAL RESIN COMPOSITION

(54)発明の名称: 分岐ポリアセタール樹脂組成物

WO 01/42357 A1

(57) Abstract: A polyacetal resin material which has excellent sliding properties imparted thereto and gives a molding improved in appearance, dimensional accuracy, mechanical properties, etc. The branched polyacetal composition comprises (A) 100 parts by weight of a branched polyacetal copolymer having oxymethylene groups as the main repeating units and having specific branched units, (B) 0.5 to 40 parts by weight of one or more polymers selected from the group consisting of the following polymers (B-1) and polymers (B-2). Polymers (B-1): graft or block copolymers obtained from an olefin polymer (b-1) and at least one vinyl polymer (b-2). Polymers (B-2): modified olefin polymers obtained by modifying an olefin polymer (b-3) with one or more compounds selected from the group consisting of unsaturated carboxylic acids, unsaturated carboxylic anhydrides, and derivatives of these and/or (C) 0.1 to 5 parts by weight of a lubricant.

[締葉有]



(57) 要約:

優れた摺動特性を付与すると共に、その成形品外観、寸法精度、機械的特性等をも改善したポリアセタール樹脂材料を提供する。すなわち、(A) オキシメチレン基を主たる繰り返し単位とし、特定の分岐単位を有する分岐ポリアセタール共重合体 100重量部と、(B) 下記重合体 (B-1) 及び重合体 (B-2) からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の重合体 0.5 ~ 40重量部
重合体 (B-1) : オレフィン系重合体 (b-1) と少なくとも 1 種のビニル系重合体 (b-2) とから得られるグラフトもしくはブロック共重合体
重合体 (B-2) : オレフィン系重合体 (b-3) を不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物及びこれらの誘導体からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の化合物で変性した変性オレフィン系重合体
及び／又は (C) 潤滑剤 0.1 ~ 5 重量部を含む分岐ポリアセタール組成物である。

明細書

分岐ポリアセタール樹脂組成物

発明の属する技術分野：

本発明は、優れた摺動特性を有し、成形性、表面特性、機械的特性等にも優れた分岐ポリアセタール樹脂組成物に関する。

従来の技術：

ポリアセタール樹脂は、機械的特性、熱的特性、電気的特性、摺動性、成形性等において優れた特性を持っており、主に構造材料や機構部品等として電気機器、自動車部品、精密機械部品等に広く使用されている。しかし、ポリアセタール樹脂が利用される分野の拡大に伴い、要求特性は益々高度化、複合化、特殊化する傾向にある。その一例として、ポリアセタール樹脂が本来有する優れた成形性や表面状態等を維持しつつ摺動特性を一層向上させた材料の要求がある。

ポリアセタール樹脂の摺動特性を改善する目的では、従来からフッ素樹脂やシリコーン、ポリオレフィン及び／又は潤滑剤等の配合が行われている。しかしながら、一般的なポリアセタール樹脂に潤滑成分を配合するだけの手法では、耐摩耗性や滑り性等の摺動特性をある程度は改善できるものの、配合された摺動性改良剤による成形不良や外観不良等の種々の問題があった。とりわけ、液状潤滑剤が配合されたポリアセタール樹脂では、その分散性や滲み出しにより、また固体潤滑成分が配合されたポリアセタール樹脂では、その分散性、凝集性、相分離等により、何れも成形品外観や成形品の寸法精度等を大幅に悪化させることがあった。かかる挙動は、金型メンテナンスにも支障をきたす場合が多く、その改善が切望されていた。更に、上記の如き潤滑成分の配合は、一般的にポリアセタール

樹脂の剛性、強度等の機械的特性を低下させる傾向にあり、その改善も要求されることが多かった。

発明の開示

本発明の目的は、上記の如き課題を解決し、優れた摺動特性を付与すると共に、その成形品外観、寸法精度、機械的特性等をも改善したポリアセタール樹脂材料を提供することにある。

本発明者らは、前記目的を達成するために、ポリアセタール樹脂の分子骨格或いは樹脂物性にまで踏み込んで詳細な検討を行った結果、目的達成に有効なポリマー骨格の変性とかかるポリマーへの有効な配合成分との組合せを見出し、本発明を完成するに到った。

即ち本発明は、

(A) オキシメチレン基を主たる繰り返し単位とし、下記一般式 (I) で示される分岐単位を有する分岐ポリアセタール共重合体 100重量部に、~~アセタール化~~

(B) 下記重合体 (B-1) 及び重合体 (B-2) からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の重合体 0.5 ~ 40重量部

重合体 (B-1) :

オレフィン系重合体 (b-1) と少なくとも 1 種のビニル系重合体 (b-2) とから得られるグラフトもしくはブロック共重合体

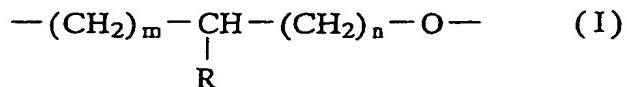
重合体 (B-2) :

オレフィン系重合体 (b-3) を不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物及びこれらの誘導体からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の化合物で変性した変性オレフィン系重合体

及び／又は

(C) 潤滑剤 0.1 ~ 5 重量部

を配合してなる分岐ポリアセタール樹脂組成物である。



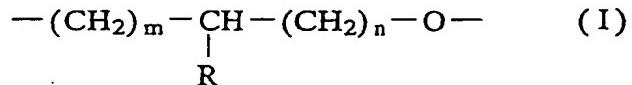
(式中、m、nは各々0～5の整数を表し、かつm+nは1～5である。Rは分子量が40～1000の1価の有機基を表す。)

本発明の組成物は、上記(A)及び(B)並びに(C)の少なくとも一つを含み、(B)は(B-1)及び(B-2)から1種以上選ばれたものである。

このように、特定分岐単位の導入によって変性した分岐ポリアセタール共重合体を用い、これに潤滑成分を配合することによって、摺動特性を付与しつつも成形品外観、寸法精度等が改善できることは全く予期せぬ驚くべきことであった。

発明の詳細な説明：

以下、本発明について詳細に説明する。まず、本発明において基体樹脂として用いる分岐ポリアセタール共重合体(A)は、オキシメチレン基(-CH₂-O-)を主たるくり返し単位とし、下記一般式(I)で示される分岐単位を有するものであり、かかる分岐単位の存在は、本発明の目的を達成するための重要な要素の1つである。分岐単位を有しない通常のポリアセタール樹脂を用いたのでは、後述する潤滑成分である特定の重合体(B)或いは潤滑剤(C)を配合しても本発明の目的を達成することはできない。



(m、nは各々0～5の整数を表し、かつm+nは1～5である。Rは分子量が40～1000の1価の有機基を表す。)

一般式(I)で示される分岐単位において、分岐基であるRは分子量が40~1000の1価の有機基である。Rの分子量が40未満では外観、寸法精度、剛性等の向上は期待できず、分子量が1000を超えると結晶化度低下の問題がある。好ましくは、Rの分子量は50~500である。また、外観、寸法精度、剛性等の向上と他の諸物性の維持の観点から、一般式(I)で示される分岐単位の割合は、オキシメチレン単位(-CH₂O-) 100重量部に対して0.001~10重量部が好ましく、特に好ましくは0.01~3重量部である。

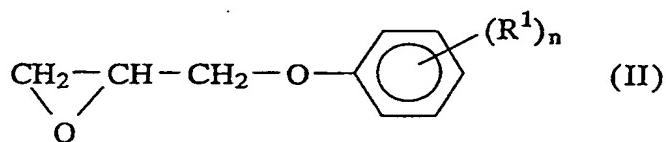
本発明において用いられる分岐ポリアセタール共重合体(A)は、その製造方法を特に限定されるものではないが、トリオキサン(a-1) 100重量部、单官能グリシジル化合物(a-2) 0.001~10重量部及びトリオキサンと共に重合可能な環状エーテル化合物(a-3) 0~20重量部を共重合して得られたものが好ましく、かかるモノマー成分からなる分岐ポリアセタール共重合体(A)は製造が容易で、得られた共重合体の性質が優れるという特徴を有する。ここで用いられるトリオキサン(a-1)とは、ホルムアルデヒドの環状三量体であり、一般的には酸性触媒の存在下でホルムアルデヒド水溶液を反応させることによって得られ、これを蒸留等の方法で精製して用いられる。重合に用いるトリオキサン(a-1)は、水、メタノール、蟻酸などの不純物を極力含まないものが好ましい。

オキシメチレン基と分岐単位(I)からなる分岐ポリアセタール共重合体(A)は、トリオキサン(a-1)、单官能グリシジル化合物(a-2)及び環状エーテル化合物(a-3)を共重合することにより得られる。式(I)のRに合う何れのグリシジル化合物でもよい。

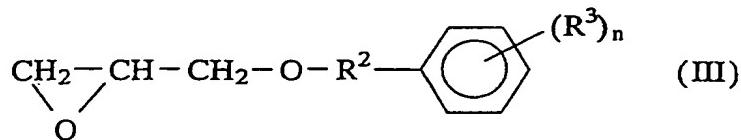
次に、单官能グリシジル化合物(a-2)とは、分子中にグリシジル基を1個有する有機化合物を総称したものであり、例えば、グリシドール、脂肪族アルコール又は芳香族アルコール或いはこれらの(ポリ)アルキレングリコール付加物とグリシドールとからなるグリシジルエーテル、脂肪族カルボン酸又は芳香族力

ルボン酸或いはこれらの(ポリ)アルキレングリコール付加物とグリシドールとからなるグリシジルエステルが代表例として挙げられる。かかる単官能グリシジル化合物(a-2)は、本発明において使用する分岐ポリアセタール共重合体(A)の分岐構成成分として用いられる。

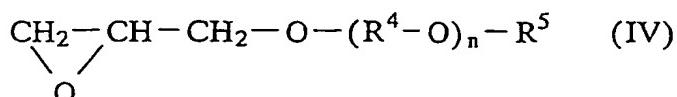
単官能グリシジル化合物(a-2)としては、下記一般式(II)、(III)及び(IV)で示されるグリシジルエーテル化合物が好ましい。



(式中、R¹は炭素数1～12のアルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、アリール基、置換アリール基、或いはハロゲンであり、nは0～5の整数であって、nが2以上の場合はR¹は同一物でも異なっていてもよい。)



(式中、R²は炭素数1～30のアルキレン基、置換アルキレン基、ポリアルキレンオキシドグリコール残基、R³は炭素数1～12のアルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、アリール基、置換アリール基、或いはハロゲンであり、nは0～5の整数であって、nが2以上の場合はR³は同一物でも異なっていてもよい。)



(式中、R⁴は炭素数1～30のアルキレン基、nは0～20の整数を表し、R⁵は

炭素数1～30のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基もしくはアルキニル基を示す。)

具体例としては、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、2-メチルオクチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、p-ターシャリーブチルフェニルグリシジルエーテル、sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、n-ブチルフェニルグリシジルエーテル、フェニルフェノールグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、ジプロモクレジルグリシジルエーテル、脂肪族アルコール又は芳香族アルコールの(ポリ)エチレングリコール付加物とグリシドールとからなるグリシジルエーテル等が挙げられる。また、グリシジルエステル化合物の具体例としては、グリシジルアセテート、グリシジルステアレート等が挙げられる。このような単官能グリシジル化合物の中で、好ましいのは、芳香環を有するものである。中でも、前記一般式(II)及び(III)であって、オルト位に置換基R¹又はR³を有するものが好ましい。かかる置換基としては、炭素数4以上のものが好ましく、特に好ましくは芳香環を有するものである。具体例としては、o-フェニルフェノールグリシジルエーテル等が挙げられる。

本発明で使用する分岐ポリアセタール共重合体(A)の製造にあたり、単官能グリシジル化合物(a-2)の共重合量は、(a-1)成分のトリオキサン100重量部に対して0.001～10重量部であり、好ましくは0.01～10重量部、特に好ましくは0.1～5重量部である。(a-2)成分の共重合量がこれより過少では、本発明の目的の一つである強度、剛性等の物性の改善効果が得られず、逆に過大になると結晶性の低下による強度、剛性等の低下の問題、流動性低下による成形性の問題が生じるおそれがある。

また、単官能グリシジル化合物(a-2)として、分子量が100～1000のものを用いるのが好ましい。単官能グリシジル化合物(a-2)の分子量が大き過ぎ

ると、その共重合によって生じる分岐ポリアセタール共重合体（A）の分岐鎖が長くなり、樹脂の結晶性等を乱してその基本的性質である摺動特性に対しても好ましくない影響が生じるおそれがある。逆に（a-2）成分の分子量が小さ過ぎると、本発明の目的である外観、寸法精度、剛性等の維持・向上に対する効果が極めて小さなものとなる。

本発明において用いられる分岐ポリアセタール共重合体（A）は、さらにトリオキサンと共重合可能な環状エーテル化合物（a-3）を共重合成分として加え、共重合したものが好ましい。かかる環状エーテル化合物（a-3）は、本発明が目的とする摺動特性の改善及び外観、寸法精度、剛性等の維持・向上のためには特に必須とするものではないが、分岐ポリアセタール共重合体（A）を製造する際の重合反応を安定化させると共に、生成した分岐ポリアセタール共重合体（A）の熱安定性を高めるためには、かかる環状エーテル化合物を共重合成分として用いるのが極めて有効である。トリオキサンと共重合可能な環状エーテル化合物（a-3）としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、エピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン、スチレンオキシド、オキセタン、3,3-ビス（クロルメチル）オキセタン、テトラヒドロフラン、トリオキセパン、1,3-ジオキソラン、エチレングリコールホルマール、プロピレングリコールホルマール、ジエチレングリコールホルマール、トリエチレングリコールホルマール、1,4-ブタンジオールホルマール、1,5-ペンタンジオールホルマール、1,6-ヘキサンジオールホルマール等が挙げられる。中でも、エチレンオキシド、1,3-ジオキソラン、ジエチレングリコールホルマール、1,4-ブタンジオールホルマールが好ましい。本発明で使用する分岐ポリアセタール共重合体（A）において、環状エーテル化合物（a-3）の共重合量は、（a-1）成分のトリオキサン 100重量部に対して0～20重量部であり、好ましくは0.05～15重量部、特に好ましくは0.1～10重量部である。環状エーテル化合物（a-3）

の共重合割合が過少では、共重合反応が不安定になると共に、生成する分岐ポリアセタール共重合体の熱安定性が劣るものとなり、逆に環状エーテル化合物（a-3）の共重合割合が過大になると、剛性、強度等の機械的物性が低下し不十分なものになる。

本発明において使用する分岐ポリアセタール共重合体（A）は、基本的には上記のトリオキサン（a-1）、単官能グリシジル化合物（a-2）及び環状エーテル化合物（a-3）を、必要に応じて適量の分子量調節剤を添加して、カチオン重合触媒を用いて塊状重合を行う等の方法で得られる。

分子量調整剤としては、メチラール、メトキシメチラール、ジメトキシメチラール、トリメトキシメチラール、オキシメチレンジ-*n*-ブチルエーテル等のアルコキシ基を有する低分子量アセタール化合物、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール類、エステル化合物などが例示される。その中でも、アルコキシ基を有する低分子量アセタール化合物が特に好ましい。また、これらの分子量調整剤の添加量は、本発明の効果を損なわない範囲であれば、何ら限定されるものではない。

また、カチオン重合触媒としては、四塩化鉛、四塩化スズ、四塩化チタン、三塩化アルミニウム、塩化亜鉛、三塩化バナジウム、三塩化アンチモン、五フッ化リン、五フッ化アンチモン、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素ジエチルエーテラート、三フッ化ホウ素ジブチルエーテラート、三フッ化ホウ素ジオキサネット、三フッ化ホウ素アセチックアンハイドレート、三フッ化ホウ素トリエチルアミン錯化合物等の三フッ化ホウ素配位化合物、過塩素酸、アセチルパークロレート、*t*-ブチルパークロレート、ヒドロキシ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、*p*-トルエンスルホン酸等の無機及び有機酸、トリエチルオキソニウムテトラフロロボレート、トリフェニルメチルヘキサフロロアンチモネート、アリルジアゾニウムヘキサフロロホスフェート、アリルジアゾニウムテトラフロロボレー

ト等の複合塩化合物、ジエチル亜鉛、トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド等のアルキル金属塩、ヘテロポリ酸、イソポリ酸等が挙げられる。その中でも特に三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素ジエチルエーテラート、三フッ化ホウ素ジブチルエーテラート、三フッ化ホウ素ジオキサネート、三フッ化ホウ素アセチックアンハイドレート、三フッ化ホウ素トリエチルアミン錯化合物等の三フッ化ホウ素配位化合物が好ましい。これらの触媒は有機溶剤等で予め希釈して用いることもできる。

また、本発明で用いる分岐ポリアセタール共重合体（A）は、ポリアセタール共重合体の分子鎖中において単官能グリシジル化合物（a-2）及び環状エーテル化合物（a-3）に由来する構成単位が均一に分散していることが望ましく、このためには、重合によるポリアセタール共重合体（A）の製造に際して、あらかじめグリシジル化合物（a-2）、環状エーテル化合物（a-3）及び触媒を均一混合しておき、これを別途重合機に供給されるトリオキサン（a-1）の溶融物に添加して重合させる方法或いは前記均一混合物を更にトリオキサン（a-1）と混合した後、重合機に供給して重合する方法が有効である。特にグリシジル化合物（a-2）の反応速度は他の（a-1）、（a-3）成分のそれより遅い場合が多く、（a-2）成分と触媒を予め混合しておくことは極めて有効である。このように、予め混合し均一溶液状態としておくことでグリシジル化合物に由来する分岐構造の分散状態が良好となり、後述する潤滑成分の配合による摺動特性改善効果が一段と優れたものとなると共に、外観、寸法精度、剛性等も良好なものとなる。

本発明で使用するポリアセタール共重合体（A）を製造するにあたり、重合装置は特に限定されるものではなく、公知の装置が使用され、バッチ式、連続式等、いずれの方法も可能である。また、重合温度は65～135℃に保つことが好ましい。重合後の失活は、重合反応後、重合機より排出される生成反応物、あるいは、重

合機中の反応生成物に塩基性化合物、あるいは、その水溶液等を加えて行う。

重合触媒を中和し失活するための塩基性化合物としては、アンモニア、或いは、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、トリブタノールアミン等のアミン類、或いは、アルカリ金属、アルカリ土類金属の水酸化物塩類、その他公知の触媒失活剤が用いられる。また、重合反応後、生成物にこれらの水溶液を速やかに加え、失活させることが好ましい。かかる重合方法及び失活方法の後、必要に応じて更に、洗浄、未反応モノマーの分離回収、乾燥等を従来公知の方法にて行う。

上記のようにして得られ、本発明で使用するポリアセタール共重合体（A）の重合度等については特に制約はなく、その使用目的や成形手段に応じた重合度等の調整が可能であるが、成形用に供する場合、温度 190°C、荷重2.06kgにおいて測定されるメルトインデックス（M I）が1～100g／10分であることが好ましく、特に好ましくは2～90g／10分である。また、粘度を調整するために、ジグリシジル化合物等の架橋剤を少量共重合することもできる。

なお、上記のポリアセタール共重合体（A）の製法、モノマー構成において、単官能グリシジル化合物（a-2）に代えて分岐形成可能な環状ホルマール化合物を用いることも可能であり、上記同様に、好ましいポリアセタール共重合体（A）が得られる。分岐形成可能な環状ホルマール化合物としては、4-メチル-1,3-ジオキソラン、4-エチル-1,3-ジオキソラン、4-イソプロピルジオキソラン、4-フェニル-1,3-ジオキソラン等が挙げられる。

本発明の樹脂組成物は、上記の如き分岐ポリアセタール共重合体（A）に、以下に詳述する重合体（B-1）及び重合体（B-2）からなる群より選ばれた1種又は2種以上の重合体（B）及び／又は潤滑剤（C）を配合したことを特徴とするものである。このように、重合体（B）及び／又は潤滑剤（C）を配合するにあたり分岐ポリアセタール共重合体（A）を基体樹脂として用いることにより、

優れた摺動特性を付与しつつも、成形品外観、寸法精度、剛性等を改善することができる。

本発明において用いられる重合体（B-1）は、オレフィン系重合体（b-1）と少なくとも1種のビニル系重合体（b-2）とから得られ、オレフィン系重合体（b-1）とビニル系重合体（b-2）とが分岐又は架橋構造的に化学結合したグラフトもしくはブロック共重合体である。ここで、重合体（B-1）の主鎖部分を構成するオレフィン系重合体（b-1）の具体例としては、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリ α -オレフィンの単独重合体、ポリブタジエンの水添物、及びこれらを主成分とする共重合体が挙げられる。共重合体としては、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体等が挙げられる他に、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、エチレンと α , β -不飽和酸グリシルエステルからなる共重合体等も例示される。これらの内、各種のポリエチレン、ポリプロピレン及びエチレン・プロピレン共重合体が特に好ましく使用できる。次に、このオレフィン系重合体（b-1）とグラフトもしくはブロック共重合させるビニル系重合体（b-2）としては、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチル、ポリアクリル酸-2エチルヘキシル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリルースチレン共重合体、アクリル酸ブチルとメタクリル酸メチルの共重合体、アクリル酸ブチルとスチレンの共重合体等が挙げられる。特に好ましくは、ポリメタクリル酸メチル、アクリロニトリルースチレン共重合体及びポリスチレン等である。本発明で用いられるかかる重合体（B-1）は、性質の異なったオレフィン系重合体（b-1）とビニル系重合体（b-2）が少なくとも一点で化学結合した連鎖、分岐又は架橋構造を有するグラフトもしくはブロック共重合体である点に特徴を有し、かかる構造を有することによって

単に (b-1) 又は (b-2) の単独配合にては得られない顕著な効果が得られるのである。かかるオレフィン系重合体 (b-1) セグメント及びビニル系重合体 (b-2) セグメントよりなるグラフトもしくはブロック共重合体の調製法は特に限定されるものではなく、通常よく知られたラジカル反応によって容易に調製できる。例えば、重合体 (b-1) にラジカル触媒を加えて溶融混練する方法、或いは重合体 (b-1) 又は重合体 (b-2) の何れかに過酸化物等によりフリーラジカルを生成させ、これを他の成分ポリマーと溶融混練する方法等によって調製される。更にスチレンブタジエンゴムの水添等の方法によってもグラフトもしくはブロック共重合体が調製される。ここで、(B-1) 成分のグラフトもしくはブロック共重合体を構成するための (b-1) と (b-2) の割合は、95 : 5 ~ 40 : 60 (重量比) が適当である。95 : 5 の割合を越えて (b-1) 成分が (b-2) 成分より多くなると、分岐ポリアセタール共重合体 (A) からのポリオレフィン成分の分離が顕著になり、剥離が生じたり、摩耗特性悪化する。また、40 : 60 の割合を越えて (b-1) 成分が (b-2) 成分より少なくなると、ポリオレフィン成分による分岐ポリアセタール共重合体 (A) 表面の改質効果が不十分となり、摺動特性、特に摩擦係数に対する改善効果が発揮されない。上記した (B-1) 成分であるグラフトもしくはブロック共重合体は、市場から入手することも可能で、例えば、日本油脂 (株) 製モディバー A1400、A1200、A1100 (商品名) 等として市販されている。

また、本発明において用いられる重合体 (B-2) は、オレフィン系重合体 (b-3) を不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物及びこれらの誘導体からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の化合物で変性した変性オレフィン系重合体である。ここで用いられるオレフィン系重合体 (b-3) としては、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン、ノネン、デセン、ドデセン等の α -オレフィンの単独重合体、及びこれらの二種以上からなるランダム、ブロック又

はグラフト共重合体、及びこれらに 1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、2,5-ノルボナジエン等の非共役ジエン、ブタジエン、イソプレン、ピペリレン等の共役ジエン成分、アクリル酸、メタクリル酸等の α 、 β -不飽和酸又はそのエステル等の誘導体、アクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、又は酢酸ビニル等のビニルエステル、ビニルメチルエーテル等のビニルエーテルやこれらのビニル系化合物の誘導体等のコモノマー成分の少なくとも 1 種を含んで成るランダム、プロック又はグラフト共重合体等が挙げられ、その重合度、側鎖や分岐の有無や程度、共重合組成比等の如何を問わない。

オレフィン系重合体 (b-3) の具体例としては、高圧法ポリエチレン、中低圧法ポリエチレン、気相法エチレン- α -オレフィン共重合体、LLDPE、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸ブチル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体等がある。好ましくは、ポリエチレン、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体である。

本発明において使用される変性オレフィン系共重合体 (B-2) とは、上記のオレフィン系重合体 (b-3) を、アクリル酸、メタクリル酸、マレイイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸、ナジック酸、メチルナジック酸、アリルコハク酸などの不飽和カルボン酸、及び無水マレイイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水ナジック酸、無水メチルナジック酸、アリル無水コハク酸等の不飽和カルボン酸無水物、及びこれらの誘導体等からなる群より選ばれた少なくとも 1 種で変性したものである。

好ましい変性オレフィン系共重合体 (B-2) は、その M I が 0.01~100 g / 10 分のものであり、更に好ましいのは M I が 0.1 ~ 50 g / 10 分のものであり、特

に好ましいのはM I が0.2 ~30g／10分のものである。

好ましい変性オレフィン系共重合体（B-2）の具体例としては、無水マレイン酸で変性されたポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンープロピレン共重合体、エチレンーアクリル酸エチル共重合体等が挙げられる。

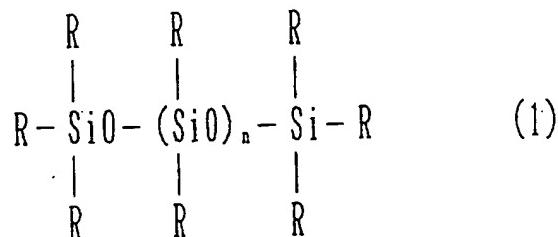
その変性方法としては、オレフィン系重合体（b-3）と不飽和カルボン酸、その酸無水物及びそれらの誘導体からなる群より選ばれた1種以上の化合物を、溶液状態又は溶融状態で適当な有機過酸化物等のラジカル開始剤と加熱して反応させる方法等が好適であるが、特にこれに限定されるものではない。両成分の配合量は、オレフィン系重合体（b-3）100重量部に対して、前記不飽和カルボン酸等の化合物0.1 ~20重量部、好ましくは0.1~10重量部が適当である。不飽和カルボン酸等の化合物の量が少なすぎると、分岐ポリアセタール共重合体（A）と変性オレフィン系共重合体間の親和性が十分に改善されないため、本発明の効果が得られず、又、多すぎると摺動特性等の改善すべき物性を低下させる場合がある。

本発明において、上記の如き重合体（B-1）及び重合体（B-2）からなる群より選ばれた1種又は2種以上の重合体（B）は、分岐ポリアセタール共重合体（A）100重量部に対し0.5 ~40重量部、好ましくは1~30重量部の割合で用いられる。重合体（B）が少なすぎると、本発明の目的とする摺動特性、成形性の改良効果が得られず、多すぎると機械特性の大幅な低下を引き起こしたり、表面剥離が発生して成形品外観を悪化させるため好ましくない。

次に、潤滑剤（C）について説明する。ここで、（C）成分の潤滑剤とは、スピンドル油、冷凍機油、タービン油、マシン油、シリンダー油、ギヤ油等の鉱油；流動パラフィン、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、 α -オレフィンオリゴマー等の炭化水素；ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、アラキシン酸、ベヘン酸、モンタン酸等の脂肪酸；ヘ

キシリアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、イソトリデシルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、ベヘニルアルコール等の脂肪族アルコール；ラウリルラウレート、イソトリデシルステアレート、ステアリルステアレート、ベヘニルベヘネート等、上記脂肪酸と脂肪族アルコールより成る脂肪族エステル；エチレングリコールジステアレート、トリメチロールプロパントリイソステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート、グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、グリセリントリステアレート、グリセリンモノベヘネート等、上記脂肪酸と、グリコール類、グリセリン、ポリグリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコールより成る部分及び／又はフルエステル；アジピン酸ジ（2-エチルヘキシル）、フタル酸ジ（2-エチルヘキシル）、リン酸トリステアリル等、上記脂肪族アルコールとコハク酸、マロン酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、トリメリット酸等のカルボン酸、ホウ酸、リン酸等の無機酸とのエステル；ステアリルアミド、パルミチルアミド、オレイルアミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド等の脂肪酸アミド等、上記脂肪酸とアンモニア、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等のアミン化合物とのアミド；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の金属石鹼；モンタンロウ等の天然ワックス；ポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等のシリコーン及びその誘導体；置換ジフェニルエーテル等を指し、これらから選ばれる少なくとも1種が使用可能であるが、かかる潤滑剤の内、取り扱いの容易さ、加工性、耐摩擦・摩耗性、機械的性質等を総合的にみると、シリコーン、 α -オレフィンオリゴマー、パラフィン、置換ジフェニルエーテル、炭素数10以上の脂肪酸の誘導体、炭素数10以上の脂肪族アルコールの誘導体からなる群より選ばれた少なくとも1種が好ましく用いられる。以下、かかる潤滑剤について詳細に説明する。

シリコーンとしては、(1) の構造で示されるポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサンが代表として好ましく用いられる。



(ここで、Rはメチル基であるが、その一部がアルキル基、フェニル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化フェニル基、ポリアルキレングリコール等であっても良い。)

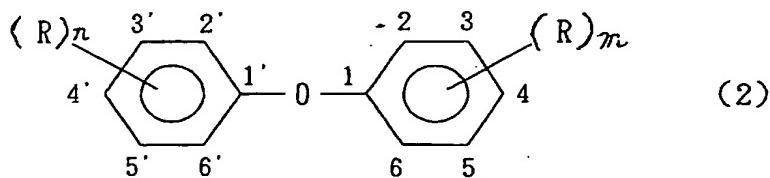
また、ジメチルシロキサンのメチル基の一部が、クロロフェニル基に代表されるハロゲン化フェニル基、炭素数8以上のアルキル基、ポリエチレングリコールに代表されるアルキレングリコール、C₈以上の脂肪族カルボン酸の誘導体である高級脂肪族エステル基、トリフルオロメチル基に代表されるハロゲン化アルキル基などの各種置換基に代替された変性ポリオルガノシロキサンについても使用可能である。本発明において、かかるシリコーンは、動粘度(25°C)が100~10万cStの範囲のものが好ましく使用される。

α -オレフィンオリゴマーは、主に炭素数6~20の α -オレフィンを単独、もしくはエチレンと炭素数3~20の α -オレフィンを共重合した構造を有する脂肪族炭化水素である。本発明においては、数平均分子量が400~4000の α -オレフィンオリゴマー及び/又はエチレン・ α -オレフィンコオリゴマーが好ましく使用される。

パラフィンは、主に石油留分を精製して得られる、いわゆるパラフィン系鉱油を示す。本発明においては、平均分子量300~800の範囲のものが好ましく使用

される。

置換ジフェニルエーテルは、下記(2)で示される如く、ジフェニルエーテルのフェニルに、C₁₂以上の飽和脂肪族鎖が、アルキル基、エステル基、エーテル基から選ばれる置換基の形で、少なくとも1種以上導入されている化合物を示す。特に分子量の規定はなく、いずれのアルキル置換ジフェニルエーテルも好ましく使用される。



(式中、Rは、2～6位及び2'～6'位の一部もしくは全部に導入されたアルキル基、エステル基、又はアシル基であり、m及びnは、それぞれ0～5の整数である。ただし、mとnが同時に0であることはない。)

かかるアルキル置換ジフェニルエーテルの置換基としては、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基などの直鎖アルキル基、また(3)で示される分岐アルキル基等が挙げられる。



(式中、m及びnは、それぞれ0以上の整数である。ただし、m+nは11以上である。)

また、エステル基(QOCO-又はQC00-)としては、ドデシロキシカルボニル基、テトラデシロキシカルボニル基、ヘキサデシロキシカルボニル基、オクタデシロキシカルボニル基、ラウロイルオキシ基、ミリストイルオキシ基、パルミトルオキシ基、ステアロイルオキシ基等があげられる。また、アシル基としては、ラウ

ロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基等があげられる。さらには、かかるエステル基やアシル基の脂肪族炭化水素鎖が分岐構造を有する、例えば、イソスアリルアルコールやイソステアリン酸等に由来する基であっても良い。かかる置換ジフェニルエーテルの効果は、置換基の位置に何ら限定されることではなく、いずれの置換ジフェニルエーテルも好ましく用いられるが、合成上好ましくは、2, 4, 6, 2', 4', 6'位の何れか一部もしくは全部に置換基を有する置換ジフェニルエーテルであり、特に好ましくは、4, 4'位の2置換体である。

本発明における炭素数10以上の脂肪酸の誘導体とは、炭素数10以上の脂肪酸と炭素数10以上の1価又は多価の脂肪族及び／又は芳香族アルコールとのエステル、炭素数10以上の脂肪酸と1級、2級又は3級のアミンとのアミドである。かかる炭素数10以上の脂肪酸としては、ラウリン酸、トリデカン酸、エステルを構成する炭素数10以上の脂肪酸としては、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸、アラキシン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セチロニン酸、モンタン酸、メリシン酸等の飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸、直鎖脂肪酸、分岐脂肪酸があげられ、また2-ブロモステアリン酸、18-ブロモステアリン酸、18-ヒドロキシステアリン酸等のかかる脂肪酸の誘導体があげられ、いずれも好ましく使用される。かかる脂肪酸とエステルを構成するアルコールとしては、n-オクチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、イソノニルアルコール、n-デシルアルコール、イソデシルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、14-メチルヘキサデカン-1-オール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、16-メチルヘキサデカノール、18-メチルノナデカノール、18-メチルイコサノール、ドコサノール、20-メチルヘンイコサノール、20-メチルドコサノール、テトラコサノール、テトラコサノール、ヘキサコサノール、オクタコサノール等の1価の飽和及び不飽和脂肪族アルコール。

ル、直鎖及び分岐アルコールなどがあげられ、いずれも好ましく使用される。また、かかるエステルを構成する芳香族アルコールとしては、フェノール、カテコール、ナフトールなどがあげられる。また、脂肪族多価アルコールとしては、エチレンギリコール、プロピレンギリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペنتアンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,2-オクタンジオール、ヘキサデカン-1,2-ジオール、オクタデカン-1,2-ジオール、イコサン-1,2-ジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1,2-シクロノナンジオール、1,2-シクロデカンジオール等の多価アルコール類及び、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ジエチレンギリコール、ジグリセロール、トリグリセロール、ポリグリセロール、ポリエチレンギリコール、ポリプロピレンギリコール等、かかる多価アルコールの縮合体、及びコハク酸、アジピン酸等の多塩基酸とかかる多価アルコールの部分エステルなどがあげられ、いずれも好ましく使用される。

また、アミドとしては、上記炭素数10以上の脂肪酸とアンモニア、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、モノエタノールアミン等の1級、2級又は3級のアミンがあげられ、いずれも好ましく用いられる。具体的には、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、テトラメチレンビスステアリン酸アミド等があげられる。

本発明における炭素数10以上の脂肪族アルコールの誘導体としては、炭素数10以上の脂肪族アルコールと、炭素数10以上の1価又は多価の脂肪族及び／又は芳香族カルボン酸とのエステルがあげられる。かかるエステルを構成する炭素数10以上の脂肪族アルコールとしては、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、14-メチルヘキサデカン-1-オール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、16-メチルヘキサデカノール、18-メチルノナデカノール、18-メチルイコサノール、ドコサノール、20-メチルヘンイコサノール、

WO 01/42357

20-メチルドコサノール、テトラコサノール、テトラコサノール、ヘキサコサノール、オクタコサノール等の、飽和及び不飽和脂肪族アルコール、直鎖及び分岐アルコールなどがあげられ、いずれも好ましく使用される。かかるアルコールとアルコールなどがあげられ、いずれも好ましく使用される。かかるアルコールとエステルを構成する脂肪酸としては、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、エステルを構成する脂肪酸としては、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、リパルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セチロン酸、モンタンノレイン酸、メリシン酸等の飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸、直鎖脂肪酸、分岐脂肪酸があげられ、また2-ブロモステアリン酸、18-ブロモステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸等のかかる脂肪酸の誘導体がいずれも好ましく使用される。また、ステアリン酸等のかかる脂肪酸の誘導体がいずれも好ましく使用される。また、芳香族カルボン酸としては、安息香酸、フタル酸等があげられる。脂肪族多塩基酸としては、シウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリ酸としては、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,12-ドデカメチレンジカルボン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,12-ドデカメチレンジカルボン酸、1,14-テトラデカメチレンジカルボン酸、1,16-ヘキサデカメチレンジカルボン酸、1,14-テトラデカメチレンジカルボン酸、トリメリット酸、マレインルボン酸、1,18-オクタデカメチレンジカルボン酸の誘導体などがあげられ、酸、フマル酸等脂肪族多塩基酸及び、かかるカルボン酸の誘導体などがあげられ、いずれも好ましく使用される。

上記カルボン酸とアルコールとから成るエステル、いずれも好ましく使用されるが、入手の容易さから、以下のエステルがより好ましく使用される。すなわち、ラウリルラウレート、ラウリルステアレート、セチルパルミテート、イソトリデシルラウリルラウレート、オレイルオレート、ステアリルステアレート、イソステアリルステアレート、オレイルオレート、ステアリルステアレート、ベヘニルベヘネート、エチルステアレート、イソステアリルイソステアレート、ベヘニルベヘネート、グリセリンモノレングリコールジステアレート、グリセリンモノステアレート、トリメチロールプロパントリイベヘネート、グリセリンジ、トリステアレート、トリメチロールプロパントリイソステアレート、ペンタエリスリトールテライソステアレート、ペンタエリソステアレート、ペンタエリスリトールテトライソステアレート、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチリトリールテトラステアレート、

レンゲリコールジステアレート、ジイソトリデシルアジペート、ジイソトリデシルフタレートなどのエステルのうちの少なくとも1種が好ましく使用される。

本発明において、かかる潤滑剤（C）の添加量は、分岐ポリアセタール共重合体（A）100重量部に対して0.1～5重量部である。0.1重量部未満では潤滑剤本来の効果が発揮され難く、また逆に5重量部より多い量では基体である分岐ポリアセタール共重合体（A）の性質が損なわれ、剛性の低下や成形品外観の悪化を生ずることがあるため好ましくない。より好ましくは0.5～5重量部である。

本発明においては、分岐ポリアセタール共重合体（A）を基体とし、これに前記重合体（B）又は上記潤滑剤（C）の何れか一方を配合するだけでも所期の効果が生じるが、重合体（B）と潤滑剤（C）を併用することによって顕著な相乗効果を呈し、摺動特性のみならず一般物性にも顕著な効果が認められる。鉛油、脂肪酸エステル等の潤滑剤（C）は、摺動特性の改善の目的で一般的に使用されるものであるが、分岐構造を有しない一般的なポリアセタール樹脂にこれらを単独で配合する場合、必要な摺動特性を得るに足る十分な量を添加しようとしても均一に分散させることが困難であり、さらには潤滑剤（C）の混練時に押出機のスクリュー上で樹脂の滑りの原因となり、サーボング現象を生じたり、ベント孔より未溶融樹脂がベントアップする等の問題を生じ、均一な組成物の調製自体が困難であるのみならず、成形時においても食い込み不良、可塑化不良等の問題を生じ、更に使用時においては成形品表面に多量の潤滑剤の滲み出し（ブリード）等を生じる。

これに対し、本発明の基体樹脂である分岐ポリアセタール共重合体（A）は、それ自体が分岐構造を有することにより、優れた機械特性を示すのみならず、（B）成分や、特に（C）成分である潤滑剤と適度の相溶性を有し、これにより本発明の如き効果が生じるものと推測される。更に、本発明において（B）成分と（C）成分を併用した場合は、（B）成分が潤滑剤（C）の担体としてより一層の相溶

性の改善をもたらし、より顕著な効果が生じるものと推測される。この効果は、潤滑剤（C）として、脂肪酸、アルコール、脂肪酸エステル等が共存する時、特に顕著である。

本発明の樹脂組成物には、必要に応じて選択される各種の安定剤を配合するのが好ましい。安定剤としては、ヒンダードフェノール系化合物、窒素含有化合物、アルカリ或いはアルカリ土類金属の水酸化物、無機塩、カルボン酸塩等のいずれか1種又は2種以上を挙げることができる。更に、本発明の目的・効果を阻害しない限り、必要に応じて、熱可塑性樹脂に対する一般的な添加剤、例えば染料、顔料等の着色剤、滑剤、離型剤、帯電防止剤、界面活性剤、或いは、有機高分子材料、無機または有機の繊維状、粉体状、板状の充填剤等を1種又は2種以上添加することができる。

本発明の組成物の調製は、従来の樹脂組成物調製法として一般に用いられている公知の方法により容易に調製される。例えば、各成分を混合した後、1軸又は2軸の押出機により練り込み押出してペレットを調製する方法、一旦組成の異なるペレット（マスターバッチ）を調製し、そのペレットを所定量混合（稀釀）する方法等、何れも使用できる。また、かかる組成物の調製において、各成分の一部または全部を粉碎し、これとその他の成分を混合した後、押し出し等を行うことによって特に液体状のものを用いる場合は、予め潤滑剤を各成分と混合し、含浸させて摺動性改善の点で好ましい方法である。また、潤滑剤（C）としては組成物の分散性を良くする上で好ましい方法である。また、潤滑剤（C）として液体状のものを用いる場合は、予め潤滑剤を各成分と混合し、含浸させて摺動性改善の点で好ましい方法である。

発明の効果：

本発明の分岐ポリアセタール樹脂組成物は、熱安定性、摩擦・摩耗特性が改善されているので、歯車、軸受け、スライダー、ローラー等の摺動部品に好適に用

いることができる。

実施例

以下、実施例により、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、評価は次の方法で行った。

[摩擦摩耗試験]

鈴木式摩擦摩耗試験機（オリエンテック（株）製、EFM-111-EN）を用い、鋼材（S55C）又はポリアセタール樹脂（ポリプラスチックス（株）製、ジュラコンM90-44）を相手材とした下記摺動条件の試験を行い、比摩耗量（mm³/kmkgf）と8時間摺動後の動摩擦係数を測定した。

摺動条件

- ・接触面積 2.0cm²
- ・面圧 0.98MPa
- ・線速度 15cm/sec

24時間摺動

[成形品表面状態]

評価用試験片（50mm×50mm×1mm；センターピンゲート方式）を成形して、その表面の剥離状況を5段階（5が最良；剥離なし、1が最悪；剥離多し）で評価した。

実施例1～18

外側に熱（冷）媒を通すジャケットが付き、断面が2つの円が一部重なる形状を有するバレルと、パドル付き回転軸で構成される連続式混合反応機を用い、パドルを付した2本の回転軸をそれぞれ150rpmで回転させながら、トリオキサン（a-1）、単官能グリシジル化合物（a-2）、環状エーテル化合物（a-3）を表1に示す割合で加え、更に分子量調節剤としてメチラールを連続的に供給し、

WO 01/42357

触媒の三フッ化ホウ素ジブチルエーテラートのジブチルエーテル溶液をトリオキサンに対して三フッ化ホウ素換算で0.005重量%となる様に混合した均一混合物を連続的に添加供給し塊状重合を行った。重合機から排出された反応生成物は速やかに破碎機に通しながら、トリエチルアミンを0.05重量%含有する60°Cの水溶液に加え触媒を失活した。さらに、分離、洗浄、乾燥後、粗ポリアセタール共重合体を得た。

次いで、この粗ポリアセタール共重合体100重量部に対して、トリエチルアミン5重量%水溶液を4重量%、ペンタエリスリチルーテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を0.3重量%添加し、2軸押出機にて210°Cで溶融混練し不安定部分を除去した。得られたポリアセタール共重合体は、ヘキサフルオロイソプロパノールd₂を溶媒とする

¹H-NMR測定により、その構造及び共重合組成を確認した。

上記の方法で得た分岐ポリアセタール共重合体100重量部に、表1に示す添加剤(B)、(C)を添加し、更に安定剤としてペンタエリスリチルーテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]0.03重量部及びメラミン0.15重量部を添加し、2軸押出機にて210°Cで溶融混練しペレット状の分岐ポリアセタール樹脂組成物を得た。前述の方法で評価した結果を表1に示す。

比較例1~13

単官能グリシジル化合物(a-2)を使用せずに調製され分岐構造を持たないポリアセタール共重合体を基体樹脂とした場合、及び分岐ポリアセタール共重合体を用い(B)、(C)を配合しなかった場合、更に(B)、(C)成分の配合が過少或いは過多の場合について、実施例と同様にしてペレット状の組成物を調製し評価した。結果を表2に示す。

表 1

シリカ (a-1) 重量部	ポリアセタール共重合体(A) ; ポリマ-組成			樹脂組成			成形形状 試験			摩擦摩耗試験		
	(a-2) 成分			(a-3) 成分			その他成分			(B) 成分		
	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部
東施	1	100	a-2-1	0.3	a-3-1	3.3	—	—	100	B-1-1	5	—
	2	100	a-2-1	0.0005	a-3-1	3.3	—	—	100	B-1-1	5	—
	3	100	a-2-2	0.3	a-3-1	3.3	—	—	100	B-1-1	5	—
	4	100	a-2-3	0.3	a-3-1	3.3	—	—	100	B-1-1	5	—
	5	100	a-2-1	0.3	a-3-2	3.3	d-1	0.01	100	B-1-1	5	—
	6	100	a-2-1	0.3	a-3-1	3.3	—	—	100	B-2-1	5	—
施例	7	100	a-2-1	0.3	a-3-1	3.3	—	—	100	B-2-2	5	—
	8	100	a-2-1	0.3	a-3-1	3.3	—	—	100	B-1-1	5	—
	9	100	a-2-1	0.3	a-3-1	3.3	—	—	100	B-1-1	1	—
	10	100	a-2-1	0.3	a-3-1	3.3	—	—	100	B-1-1	30	—
	11	100	a-2-1	0.3	a-3-1	3.3	—	—	100	B-1-1	5	—
	12	100	a-2-1	0.3	a-3-1	3.3	—	—	100	—	—	—
例	13	100	a-2-1	0.3	a-3-1	3.3	—	—	100	—	—	—
	14	100	a-2-1	0.3	a-3-1	3.3	—	—	100	—	—	—
	15	100	a-2-1	0.3	a-3-1	3.3	—	—	100	—	—	—
	16	100	a-2-1	0.3	a-3-1	3.3	—	—	100	—	—	—
	17	100	a-2-1	0.3	a-3-1	3.3	—	—	100	B-1-1	5	—
	18	100	a-2-1	0.3	a-3-1	3.3	—	—	100	B-2-1	5	—

表 2

(A) ポリアセタール共重合体 (A) ; ポリA-組成 トリオサ (a-1)	樹脂組成			摩擦耗試験		
	(B) 成分			(C) 成分		
	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部
1 100	—	—	a-3-1	3.3	—	—
2 100	—	—	a-3-1	3.3	—	—
3 100	—	—	a-3-1	3.3	—	—
4 100	a-2-1	0.3	a-3-1	3.3	—	—
5 100	a-2-1	0.3	a-3-1	3.3	—	—
6 100	—	—	a-3-1	3.3	—	—
7 100	—	—	a-3-1	3.3	—	—
8 100	—	—	a-3-1	3.3	—	—
9 100	—	—	a-3-1	3.3	—	—
10 100	a-2-1	0.3	a-3-1	3.3	—	—
11 100	a-2-1	0.3	a-3-1	3.3	—	—
12 100	—	—	a-3-1	3.3	—	—
13 100	—	—	a-3-1	3.3	—	—

(a - 2) 成分

a - 2 - 1 : ブチルグリシジルエーテル

a - 2 - 2 : 2 - エチルヘキシルグリシジルエーテル

a - 2 - 3 : グリシジルステアレート

(a - 3) 成分

a - 3 - 1 : 1, 3 - ジオキソラン

a - 3 - 2 : エチレンオキシド

その他の共重合成分

d - 1 : ブチルジグリシジルエーテル

(B - 1) 成分

B - 1 - 1 : ポリエチレン (50重量%) とアクリロニトリルースチレン共重合体 (50重量%) とのグラフト共重合体

(B - 2) 成分

B - 2 - 1 : 1 % 無水マレイン酸変性ポリエチレン

B - 2 - 2 : 1 % 無水マレイン酸変性エチレンーアクリル酸エチル共重合体

(C) 成分

C - 1 : ポリジメチルシロキサン (平均分子量18000、動粘度1000cSt)

C - 2 : パラフィンオイル (平均分子量750)

C - 3 : ステアリルステアレート (平均分子量536、固体)

C - 4 : エチレングリコールモノイソステアレート

請求の範囲

1. (A) オキシメチレン基を主たる繰り返し単位とし、下記一般式 (I) で示される分岐単位を有する分岐ポリアセタール共重合体 100重量部と、
(B) 下記重合体 (B-1) 及び重合体 (B-2) からなる群より選ばれた 1
種又は 2 種以上の重合体 0.5 ~ 40 重量部

重合体 (B-1) :

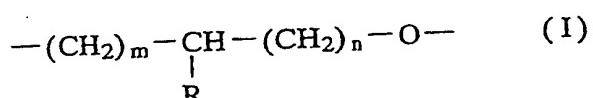
オレフィン系重合体 (b-1) と少なくとも 1 種のビニル系重合体 (b-2) とから得られるグラフトもしくはブロック共重合体

重合体 (B-2) :

オレフィン系重合体 (b-3) を不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物及びこれらの誘導体からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の化合物で変性した変性オレフィン系重合体

及び／又は (C) 潤滑剤 0.1 ~ 5 重量部

を含む分岐ポリアセタール樹脂組成物。



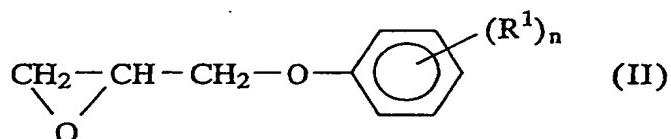
(式中、m、n は各々 0 ~ 5 の整数を表し、かつ m+n は 1 ~ 5 である。R は分子量が 40 ~ 1000 の 1 個の有機基を表す。)

2. 分岐ポリアセタール共重合体 (A) が、トリオキサン (a-1) 100 重量部、单官能グリシジル化合物 (a-2) 0.001 ~ 10 重量部及びトリオキサンと共重合可能な環状エーテル化合物 (a-3) 0 ~ 20 重量部を共重合して得られたものである請求項 1 記載の組成物。

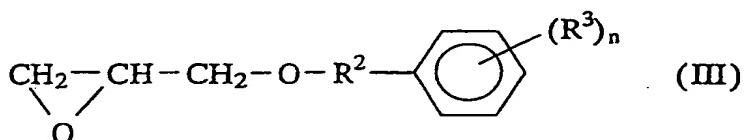
3. 单官能グリシジル化合物 (a-2) が、100 ~ 1000 の分子量を有するグリ

シジルエーテル化合物及びグリシジルエステル化合物からなる群から選ばれた化合物である請求項 2 記載の組成物。

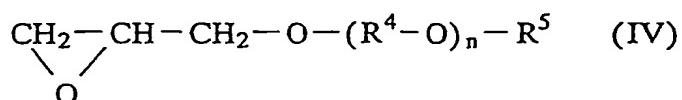
4. 单官能グリシジル化合物 (a - 2) が、下記一般式 (II)、(III) 及び (IV) で示されるグリシジルエーテル化合物から選ばれたものである請求項 2 又は 3 記載の組成物。



(式中、 R^1 は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、アリール基、置換アリール基、或いはハロゲンであり、 n は 0 ~ 5 の整数であって、 n が 2 以上の場合は R^1 は同一物でも異なっていてもよい。)



(式中、 R^2 は炭素数 1 ~ 30 のアルキレン基、置換アルキレン基、ポリアルキレンオキシドグリコール残基、 R^3 は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、アリール基、置換アリール基、或いはハロゲンであり、 n は 0 ~ 5 の整数であって、 n が 2 以上の場合は R^3 は同一物でも異なっていてもよい。)



(式中、 R^4 は炭素数 1 ~ 30 のアルキレン基、 n は 0 ~ 20 の整数を表し、 R^5 は炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基もしくはアルキニル

基を示す。)

5. 分岐ポリアセタール共重合体 (A) が、トリオキサンと共に重合可能な環状エーテル化合物 (a-3) を必須とし、トリオキサン100重量部に対し0.1~20

重量部の割合で共重合したものである請求項2~4の何れか1項記載の組成物。

6. トリオキサンと共に重合可能な環状エーテル化合物 (a-3) が、エチレン

オキシド、1,3-ジオキソラン、ジエチレングリコールホルマール及び1,4-ブタンジオールホルマールからなる群より選ばれたものである請求項2~5の

何れか1項記載の組成物。

7. 重合体 (B-1) が、ポリエチレン、ポリプロピレン及びエチレン・プロ

ピレン共重合体からなる群より選択される1種以上のオレフィン系重合体 (b-1) と、ポリメタクリル酸メチル、アクリロニトリルースチレン共重合体及びス

チレンからなる群より選択される1種以上のビニル系重合体 (b-2) とから得られるものである請求項1~6の何れか1項記載の組成物。

8. 重合体 (B-2) が、オレフィン系重合体 (b-3) 100重量部を無水マ

レイン酸0.1~20重量部で変性した変性オレフィン系重合体である請求項1~6の何れか1項記載の組成物。

9. 重合体 (B-2) が、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピ

レン共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合体及びエチレン・アクリル酸メチル共重合体からなる群より選択される1種以上のオレフィン系重合体 (b-3) を変性した変性オレフィン系重合体である請求項1~6の何れか1項記載の

組成物。

10. (C) 潤滑剤が、シリコーン、 α -オレフィンオリゴマー、パラフィン、置換ジフェニルエーテル、炭素数10以上の脂肪酸の誘導体、炭素数10以上の脂肪族アルコールの誘導体からなる群より選ばれた少なくとも1種の化合物である請求項1~9の何れか1項記載の組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP00/08543

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08L59/04, C08G2/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G2/00-2/38, C08L59/00-59/04Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 8-012734, A (Polyplastics Co.), 16 January, 1996 (16.01.96), page 2, left column, lines 2 to 14 (Family: none)	1-10

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 February, 2001 (26.02.01)Date of mailing of the international search report
06 March, 2001 (06.03.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/08543

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))
Int. Cl' C08L59/04, C08G2/18

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))
Int. Cl' C08G2/00-2/38, C08L59/00-59/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2001年
日本国公開実用新案公報 1971-2001年
日本国登録実用新案公報 1994-2001年
日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 8-012734, A (ポリプラスチックス株式会社)、 16. 1月. 1996 (16. 01. 96)、第2頁左欄第2行- 第14行 (ファミリーなし)	1-10

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 26. 02. 01	国際調査報告の発送日 06.03.01
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 森川 聰 電話番号 03-3581-1101 内線 3456 4 J 9268

